



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 196 06 339 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 J 11/12 -**  
C 10 L 3/10

②1 Aktenzeichen: 196 06 339.6  
②2 Anmeldetag: 21. 2. 96  
④3 Offenlegungstag: 29. 8. 96

DE 196 06 339 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
22.02.95 JP 7-056778 22.02.95 JP 7-056779  
⑦1 Anmelder:  
Mitsubishi Materials Corp., Tokio/Tokyo, JP  
⑦4 Vertreter:  
Türk, Gille, Hrabal, Leifert, 40593 Düsseldorf

⑦2 Erfinder:  
Katagiri, Tomoki, Tokio/Tokyo, JP; Ikeda, Yasunari,  
Omiya, Saitama, JP; Sakonooka, Akihiko, Omiya,  
Saitama, JP; Okabe, Susumu, Omiya, Saitama, JP;  
Takeuchi, Hitoshi, Tokio/Tokyo, JP; Takahashi,  
Kenji, Omiya, Saitama, JP

⑤4 Verfahren zur Behandlung chlorenthaltender Kunststoffabfälle

⑤7 Behandlungsverfahren zur Herstellung von Brennstoff durch Behandlung chlorenthaltender Kunststoffabfälle, die aus Vinylchlorid etc. aufgebaut sind, das umfaßt: Trockendestillation der Abfälle in Gegenwart eines gemischten Metallstaubs in einer nichtoxidierenden Atmosphäre, um das vorhandene Chlor in nichtsublimierende Metallchloride durch seine Reaktion mit dem Metallstaub zu überführen, dadurch Überführen des Chlors in den Rückstand, um es von dem gebildeten Gas zu entfernen und die Entwicklung eines gefährlichen Chlorverbindungsgases durch Fixieren des Chlors zu verhindern, und falls nötig, weiter Beladen eines Schmelzofens mit dem Trockendestillationsrückstand und seine Wiederverwertung. Dieses Verfahren erlaubt es, Kunststoffabfälle unschädlich zu machen und weiter die Rückgewinnung der mit den Kunststoffabfällen vermischten metallischen Bestandteile zusätzlich zur Herstellung von Brennstoff. Das Verfahren ist ein optimales Verfahren zur Behandlung von Shredder-Staub vor seiner Entsorgung.

DE 196 06 339 A 1

## Beschreibung

## Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von chlorenthaltenden Kunststoffabfällen, um diese unschädlich zu machen. Insbesondere befaßt sie sich mit einem Verfahren zur Behandlung chlorenthaltender organischer Stoffe wie chlorenthaltender Kunststoffe, die sich aus Vinylchlorid zusammensetzen, z. B. vor ihrer Beseitigung, ohne die Bildung von Dioxinen oder anderen schädlichen Chlorverbindungen, wobei die Kunststoffbestandteile der Abfälle als Brenn- bzw. Kraftstoff recycelt werden und ihre metallischen Bestandteile leicht als Rohstoffe recycelt werden.

Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Behandlung von Shredder-Staub, der aus der Zerkleinerung von entsorgten Autos, haushaltselektrischen Vorrichtungen etc. resultiert, um diese unschädlich zu machen, ihr Volumen zu reduzieren und sie als Rohstoff zu recyceln. Genauer betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Recyclingbehandlung zur vollständigen Verwendung von Shredder-Staub als Rohstoff, das umfaßt: Unterwerfen des Shredder-Staubes der Entchlorungsbehandlung, wenn er behandelt wird, um als Brennstoff recycelt zu werden, wodurch die Rückgewinnung seiner metallischen Bestandteile unter Verwendung bestehender Schmelzöfen und die Wiederverwendung von Carbiden, öligen und gasförmigen Bestandteilen, die als Brennstoffe, als Energiequelle für die Schmelzöfen, etc. zurückgewonnen werden, erlaubt wird.

## Stand der Technik

Das Volumen von städtischen Abfällen und Industrieabfällen steigt in jüngster Zeit rasch an und ihre Beseitigung durch Geländeauffüllung oder eine Verbrennungsbehandlung ist ein soziales Problem geworden. Insbesondere sind dringend Gegenmaßnahmen erforderlich gegen das rasch ansteigende Volumen von Shredder-Staub, der aus der Zerkleinerung von entsorgten Automobilen, haushaltselektrischen Geräten etc. resultiert. Solche Shredder-Stäube sind eine Mischung von Kunststoffabfällen, die Vinylchlorid oder ähnliches enthalten, welche als Überzugsmaterial für elektrische Leitungen dienen, und Metallstäuben, und das Meiste davon wird gegenwärtig durch Geländeauffüllung entsorgt. Auf der anderen Seite werden Kunststoffabfälle, die zu den industriellen Abfällen gehören, auf ihre Eignung für die Verwendung als Brennstoffe (feste, ölige oder gasförmige Brennstoffe) unter dem Gesichtspunkt des Recyclens von Rohstoffen untersucht, und ein typisches bekanntes Verfahren dafür ist eines, worin Kunststoff- oder Kautschukabfälle trockendestilliert werden, um ihre öligen Bestandteile und gasförmigen Bestandteile zurückzugewinnen (Japanische ungeprüfte Patentanmeldungen mit den Offenlegungs-SHO-Nrn. 48-00067, 49-90773, 50-04168 und 50-85573).

Diese Verfahren aus dem Stand der Technik besitzen jedoch den Nachteil, daß wenn chlorenthaltende Kunststoffe, die Vinylchlorid, etc. enthalten, behandelt werden, die Chlorbestandteile während der thermischen Zersetzung zu Chlorwasserstoff verdampft werden und dieser Chlorwasserstoff die Korrosion der Ausrüstung verursacht oder mit dem wiedergewonnenen Brennstoff vermischt wird. Verfahren, die die Verbrennung in Gegenwart von Luft beinhalten, besitzen das Problem, daß sich gefährliche Chlorverbindungen wie Dioxine bilden.

Bekannte Verfahren, die heute als Gegenmaßnahmen gegen diese Probleme chlorenthaltender Kunststoffabfälle vorgeschlagen werden, schließen ein Verfahren ein, in dem Dampf bei hohen Temperaturen vor der Verbrennungsbehandlung hinzugegeben wird, und die Trockendestillation der Abfälle bei niedrigen Temperaturen erfolgt, um die Chlorbestandteile als Chlorwasserstoff abzutrennen (Japanische ungeprüfte Patentanmeldung Offenlegungs-Sho-Nr. 48-60466), und ein Verfahren, bei dem Eisen oder Eisenoxid zu dem Vinylchloridharz gegeben wird, das dann wärmebehandelt wird, um das Chlor in Eisen-(III)-chlorid ( $\text{FeCl}_3$ ), eine trivalente Eisenverbindung, durch die Reaktion mit Eisen zu überführen, und das Eisenchlorid in die gasförmige Phase überführt und abgetrennt wird (Japanische ungeprüfte Patentanmeldung Offenlegungs-Sho-Nr. 50-32264). Das erstere Verfahren besitzt jedoch noch immer das Korrosionsproblem infolge des Chlorwasserstoffs, während das Letztere, obwohl es so gebaut ist, daß es das Chlor in das leicht zu sublimierende Eisen(III)-chlorid überführt, mit dem Ergebnis, daß die Wärmezersetzungsbehandlung bei einer niedrigeren Erwärmungstemperatur durchgeführt werden kann, insoweit den anderen Verfahren aus dem Stand der Technik entspricht, als das die Chlorbestandteile in Gas umgewandelt und abgetrennt werden, und somit den Schritt der Trennung zwischen dem entstandenen Gas und dem Eisen(III)-chloridgas nach der Wärmezersetzung erfordern, was den Behandlungsprozeß kompliziert und die Umwandlungseffizienz der Brennstoffe und des Rohstoffrecyclings verringert.

Zusätzlich bleibt ein großer Volumenanteil von Metallstaub in der Verbrennungssasche ohne Rückgewinnung zurück, ungeachtet der oben erwähnten Verfahren zu seiner Behandlung, da der Shredder-Staub einen großen Volumenanteil von Metallstäuben enthält, und die Verbrennungssaschen werden dann zementiert und durch Geländeauffüllung entsorgt, oder zu einer stabilen Schlacke geschmolzen, was sein Recycling als Rohstoff behindert.

Gegenwärtig wird der meiste Shredder-Staub durch Geländeauffüllung entsorgt, aber das ansteigende Volumen des gebildeten Staubs erfordert ein wirksames Entsorgungsverfahren, das sich von der Geländeauffüllung unterscheidet, da eine abnehmende Fläche für die Geländeauffüllung verfügbar ist. Zusätzlich hat die Entsorgung durch Geländeauffüllung gemäß dem Stand der Technik infolge des Austretens von Schwermetallen und Ölen zu Umweltverschmutzungen geführt, was ein erhebliches soziales Problem darstellt. Es wurde ein vielversprechendes Verfahren als Gegenmaßnahme vorgeschlagen, bei dem Shredder-Staub unter Gewinnung von Wärme verbrannt wird, um sein Volumen zu verringern.

Da Shredder-Staub jedoch, wie oben erwähnt, eine Mischung von Kunststoffabfällen, einschließlich chlorenthaltender Kunststoffe, die sich aus Polyvinylchlorid oder ähnlichem zusammensetzen, das hauptsächlich als Überzugsmaterial für elektrische Kabel dient, und Metallstaub darstellt, bleibt bei der Verbrennung des Shredder-Staubes, der direkt in die Brennkammer gegeben wird, ein großes Volumen von Verbrennungssasche zurück, die infolge der darin enthaltenen Schwermetalle nicht direkt entsorgt werden kann, was eine Nachbehandlung wie die Schmelzverfestigung erfordert. Zusätzlich besteht, da in diesen Abfällen Chlor vorhanden ist, bei der konventionellen Wärmebehandlung das Risiko der Bildung von Dioxinen und außerdem infolge des Chlorwasserstoffs das Problem der Korrosion der Ausrüstung etc. Wie oben beschrieben, ist es unmöglich diese Probleme durch eine einfache Verbrennungsbehandlung von Shredder-Staub zu lösen.

#### Aufgabe und Zusammenfassung der Erfindung

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Behandlung von chlorenthaltenden Kunststoffabfällen bereit zustellen, das die Probleme der Behandlungsverfahren aus dem Stand der Technik überkommt, und das zur Herstellung von Brennstoffen durch Behandlung von chlorenthaltenden Kunststoffabfällen, die Vinylchlorid etc. enthalten bzw. aus diesem zusammengesetzt sind, durch Trockendestillation umfaßt: Die Trockendestillation der Abfälle in Gegenwart von gemischten Metallstäuben in einer nichtoxidierenden Atmosphäre, um das vorhandene Chlor in nichtsublimierende Metallchloride durch seine Reaktion mit Metallstaub zu überführen, und Abtrennen der Metallchloride aus dem gebildeten Gas durch deren Verbleib im Rückstand; das Fixieren des Chlors verhindert auf diese Weise die Bildung von gefährlichen Chlorverbindungen, wodurch die Abfälle ungefährlich werden, während Brennstoffe aus den Kunststoffabfällen hergestellt werden, und die mit den Plastikabfällen vermischten metallischen Bestandteile als Rohstoffe recycelt werden, wodurch der praktische Nutzen des Verfahrens erhöht wird.

Es ist eine zusätzliche Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Behandlung von Shredder-Stäuben bereit zustellen, um diese unschädlich zu machen, und sie als Rohstoff zu recyceln, das die oben erwähnten Probleme der konventionellen Behandlung von Shredder-Stäuben vor ihrer Entsorgung behebt. Genauer besteht eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein Behandlungsverfahren bereit zustellen, das das Unterwerfen von Shredder-Stäuben der Entchlörungsbehandlung während ihrer Wärmezersetzung umfaßt, und die Verwendung von vorhandenen Schmelzöfen erlaubt. Das Behandlungsverfahren der vorliegenden Erfindung erlaubt sowohl die Wiederverwendung der Carbide und der öligen und gasförmigen Bestandteile, die aus der Behandlung des Shredder-Staubes durch Wärmezersetzung zurückgewonnen werden, als Energiequelle für Schmelzöfen etc., als auch die Wiedergewinnung der metallischen Bestandteile in den Stäuben unter Verwendung eines Schmelzofens, wodurch die Shredder-Stäube unschädlich werden und sie als Rohstoff recycelt werden können.

Genauer stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Behandlung von chlorenthaltenden Kunststoffabfällen bereit, das gekennzeichnet ist durch die Trockendestillation von chlorenthaltenden Kunststoffabfällen in Gegenwart von gemischten Metallstäuben in einer nichtoxidierenden Atmosphäre, um das in den Abfällen vorhandene Chlor mit dem Metallstaub umzusetzen, wodurch wasserlösliche Metallchloride entstehen, die bei der Trockendestillationstemperatur nicht verdampfen, die Abtrennung des Chlors aus dem Trockendestillationsgas durch Fixieren desselben in dem Rückstand und anschließendes Waschen des Trockendestillationsrückstands für die Entchlörung, wobei die Metallchloride durch Lösen entfernt werden.

Die vorliegende Erfindung stellt außerdem ein Verfahren zur Behandlung chlorenthaltender Abfälle bereit, das umfaßt: Trockendestillation chlorenthaltender Kunststoffabfälle in Gegenwart von gemischten Metallstäuben in einer nichtoxidierenden Atmosphäre bei einer niedrigen Temperatur von 300 bis 450°C, um das in den Abfällen vorhandene Chlor mit dem Metallstaub umzusetzen, wodurch wasserlösliche Metallchloride entstehen, die bei der Trockendestillationstemperatur nicht verdampfen, Abtrennen des Chlors aus dem Trockendestillationsgas durch Fixieren im Rückstand, Waschen des Trockendestillationsrückstands zu seiner Entchlörung durch Lösen und Entfernung der Metallchloride und anschließendes Trockendestillieren des gewaschenen Rückstand bei einer hohen Temperatur von 450 bis 600°C, um die organischen Anteile in der Wärme zu zersetzen, und Rückgewinnung der metallischen Bestandteile aus dem Rückstand nach der Hochtemperatur-Trockendestillation.

In dem oben erwähnten Behandlungsverfahren sind geeignete Trockendestillationstemperaturen 300 bis 600°C und die Atmosphäre für die Trockendestillation weist eine Sauerstoffkonzentration von 16 Vol-% oder weniger, bevorzugt 4 Vol-% oder weniger auf. Das Verfahren beinhaltet bevorzugt einen Waschschritt des Trockendestillationsrückstands mit Alkali und die Rückgewinnung der metallischen Bestandteile, die aus dem Rückstand als Hydroxide ausgelaugt werden, einen Schritt zur Wäsche des Trockendestillationsrückstands und anschließender Zerkleinerung des Rückstands, der dann der magnetischen Trennung unterworfen wird, um den Eisenstaub abzutrennen und zurückzugewinnen, während Nichteisenmetalle und Carbide aus dem Rückstand abgetrennt und zurückgewonnen werden, einen Schritt der Wiedergewinnung und Wiederverwendung des Trockendestillationsgases oder einen Schritt der Einstellung des pH der Abflußwaschflüssigkeiten auf einen für Abflußgewässer gesetzlich zulässigen Bereich.

Die vorliegende Erfindung stellt weiter ein Verfahren zur Behandlung von chlorenthaltenden Abfällen bereit, das die Trockendestillation chlorenthaltender Kunststoffe in Gegenwart gemischter Metallstäube in einer nichtoxidierenden Atmosphäre umfaßt, um das in den Abfällen vorhandene Chlor mit dem Metallstaub umzusetzen, wodurch wasserlösliche Metallchloride entstehen, die bei der Trockendestillationstemperatur nicht verdampfen, um das Chlor aus dem Trockendestillationsgas durch Fixieren desselben im Rückstand abzutrennen, Waschen des Trockendestillationsrückstands, um ihn durch Lösen und Entfernung der Metallchloride zu entchlören und Einführen des gewaschenen Rückstand in einen Schmelzofen, um die metallischen Bestandteile in

dem Rückstand während des Schmelzprozesses zu schmelzen und zurückzugewinnen.

In den oben erwähnten Behandlungsverfahren kann irgendein Nichteisen-Schmelzofen, genauer irgendein Schmelzofen zur Herstellung von Kupfer oder Blei als Schmelzofen verwendet werden. Die Behandlungsverfahren erlauben die wirksame Behandlung von Shredder-Staub. Die oben erwähnten Behandlungsverfahren können einen Schritt der Wiederverwendung des Trockendestillationsgases und der durch dessen Kondensation erhaltenen Trockendestillationsflüssigkeit als Brennstoff einschließen, einen Schritt der Wiedergewinnung von Carbiden aus dem gewaschenen Rückstand und des Trockendestillationsgases zur Verwendung derselben als Brennstoff, wobei die Trockendestillationsflüssigkeit, die durch Kondensation des Trockendestillationsgases erhalten wird, der Öl/Wasser-Trennung unterworfen wird, um das Trockendestillationsöl zu gewinnen, und das Trockendestillationsöl und die nichtkondensierten Anteile des Trockendestillationsgases als Brennstoff wiederzuverwenden, einen Schritt des Schmelzens des gewaschenen Rückstands mit einem Rohmaterial zum Verhüten in einem Nichteisen-Schmelzofen, um die metallischen Bestandteile in dem Rückstand als Einschlüsse im Schmelzstein zu gewinnen oder einen Schritt des Recyclens der Schmelzschlacke, die in dem Nichteisen-Schmelzofen entstanden ist als Zementrohstoff.

#### Kurze Beschreibung der Abbildungen

Fig. 1 ist ein Fließdiagramm der Behandlung, das ein Beispiel des Behandlungsverfahrens der vorliegenden Erfindung illustriert;

Fig. 2 ist ein Fließdiagramm der Behandlung, das ein Beispiel des Verhüttungsprozesses der vorliegenden Erfindung illustriert; und

Fig. 3 ist eine schematische Darstellung der Trockendestillationsausrüstung, die in den Beispielen der vorliegenden Erfindung verwendet wird.

#### Detaillierte Beschreibung

##### (I) Entchlörungsbehandlung

Ein Behandlungsverfahren entsprechend der vorliegenden Erfindung ist in Fig. 1 skizziert. Obwohl das dort gezeigte Behandlungsverfahren eine einstufige Trockendestillation beinhaltet, kann das Trockendestillationsverfahren wie unten beschrieben, mehrstufig durchgeführt werden.

Sowohl in der Beschreibung als auch in den Ansprüchen bedeutet der Ausdruck "chlorthaltende Kunststoffabfälle" Abfälle von Kunststoffen (Harzen), die z. B. ein chlorthaltendes Harz wie ein Vinylchloridharz, etc. darstellen. Vinylchlorid bzw. Polyvinylchlorid, das häufig als Überzugsmaterial für elektrische Leitungen verwendet wird, enthält theoretisch annähernd 56 Gew.-% (im folgenden nur als % bezeichnet) Chlor. Es zeigt gegenüber anderen Polyolefinharzen und Polystyrolharzen ein unterschiedliches Verhalten, wenn es der Verbrennung oder der Wärmezersetzung unterworfen wird, und unterliegt der Wärmezersetzung bei relativ niedrigen Temperaturen (annähernd 200°C oder mehr), wobei Chlorwasserstoff gebildet wird. Um dieses Problem der Bildung von Chlorwasserstoff zu vermeiden, ist das Behandlungsverfahren der vorliegenden Erfindung so gebaut, daß die chlorthaltenden Kunststoffabfälle in Gegenwart von gemischten Metallstäuben in einer nichtoxidierenden Atmosphäre bei einer Temperatur von 300 bis 600°C trockendestilliert werden, um das vorhandene Chlor mit dem Metallstaub umzusetzen, wodurch Metallchloride entstehen, die bei der Trockendestillationstemperatur nicht verdampfen, wodurch das Chlor in dem Rückstand fixiert wird. Obwohl theoretisch eine solche Menge des Metallstaubs ausreichend ist, die das gesamte vorhandene Chlor in dem Kunststoff in Metallchloride zu überführen, ist ein Überschuß gegenüber dem stöchiometrischen Reaktionsäquivalent unter praktischen Gesichtspunkten, die seine Reaktivität etc. berücksichtigen, bevorzugt. Ein typisches Beispiel einer Mischung von chlorthaltenden Kunststoffabfällen und Metallstäuben ist, wie oben erwähnt, Shredder-Staub. Shredder-Staub enthält gewöhnlich 10 bis 30 Gew.-% Metallstaub, und der Rest besteht hauptsächlich aus Harzbestandteilen. Das Behandlungsverfahren der vorliegenden Erfindung erlaubt die direkte Behandlung solcher Shredder-Stäube, die Metallstaub und Harzbestandteile als Mischung enthalten.

Wenn Überzugsmaterialien für elektrische Leitungen, die hauptsächlich aus Vinylchlorid bestehen, in Abwesenheit gemischter Metallstäube in einer Stickstoffatmosphäre bei 300 bis 600°C trockendestilliert werden, verdampfen beim Erreichen von 300°C 80% oder etwas mehr des vorhandenen Chlors als Chlorwasserstoff, während wenn Shredder-Stäube mit gemischten Metallstäuben bei derselben Temperatur trockendestilliert werden, Chlorwasserstoff, das durch die Zersetzung des Vinylchlorids entsteht, sich mit Eisen, Kupfer, Aluminium, Zink, Magnesium, Calcium, Natrium, Blei und anderen in dem Staub vorhandenen Metallen umsetzt, wobei Metallchloride entstehen, die bei der oben erwähnten Trockendestillationstemperatur nicht verdampfen. Die Metallchloride bleiben im Trockendestillationsrückstand als Feststoffe zurück, wodurch weniger Chlorgas und Chlorwasserstoffgas resultiert.

Eine calciumenthaltende basische anorganische Verbindung kann dem Shredder-Staub als Ersatz für den Metallstaub oder als Additiv zugesetzt werden. Calciumhydroxid, Calciumoxid, Calciumcarbonat oder ähnliches kann als calciumenthaltende basische anorganische Verbindung verwendet werden. Hier reagiert das bei der Zersetzung der Kunststoffe gebildete Chlor mit diesen Calciumverbindungen, um Calciumchlorid zu bilden, das in dem Rückstand fixiert wird. In Fällen, bei denen die Abfälle einen niedrigen Metallgehalt aufweisen, dient daher die Zugabe irgendeiner dieser Calciumverbindungen dazu, daß Chlor in dem Rückstand problemlos und mit niedrigen Kosten zu fixieren.

Die Trockendestillationstemperatur beträgt bevorzugt mindestens 300°C, bei der das Chlor aus dem Harz freigesetzt wird, und bis zu 600°C, bei der die meisten Harzbestandteile in den Abfällen zersetzt werden.

Temperaturen außerhalb dieses Bereiches sind nicht bevorzugt, da die Entchlorung bei Temperaturen, die niedriger als 300°C liegen, verhindert wird, während ein Teil der Metallchloride bei Temperaturen oberhalb von 600°C verdampft und in die Gasphase wandert.

Die Trockendestillation wird für einen ausreichenden Zeitraum fortgesetzt, bis sich das Harz zersetzt hat, die Reaktion bis zu einem ausreichenden Grad fortgeschritten ist und die Herstellung der Metallchloride vervollständigt ist. Die Zeit, die für die Zersetzung von ungefähr 200 g Plastikabfällen erforderlich ist, liegt in der Größenordnung von 30 bis 60 Minuten abhängig natürlich vom Volumen, der Temperatur etc. der behandelten Abfälle.

Zusätzlich wird die Trockendestillation in einer Atmosphäre durchgeführt, die durch Einführung eines Inertgases wie Stickstoff zur Entfernung der Luft erzeugt wurde. Hier bezeichnet die "nichtoxidierende Atmosphäre" diejenige, die Sauerstoff in einer Konzentration von 16 Vol-% oder weniger enthält. Eine Atmosphäre des Inertgases, die eine Sauerstoffkonzentration von 4 Vol-% oder weniger aufweist, wird bevorzugt verwendet. Die Trockendestillation in der Luft (in einer oxidierenden Atmosphäre) ist nicht bevorzugt, da das vermischte Eisen etc. während der Trockendestillation oxidiert wird, wobei flüchtige Chloride mit hohen Oxidationszahlen entstehen. Wenn z. B. Eisen in der Luft trockendestilliert wird, reagiert das Chlor in den organischen Abfällen unter Bildung von Eisen(III)-chlorid ( $\text{FeCl}_3$ ). Dieses Eisen-(III)-chlorid, das einen Siedepunkt von ungefähr 317°C besitzt, und daher bei einer deutlich niedrigeren Temperatur als dem Siedepunkt von Eisen(II)-chlorid ( $\text{FeCl}_2$ ) (ungefähr 1023°C) verdampft, verdampft somit während der Trockendestillation, und ein Fixieren des Chlors in dem Rückstand kann so nicht erreicht werden.

Die Trockendestillation kann vorteilhaft mehrstufig durchgeführt werden; z. B., eine primäre Trockendestillation (Niedrigtemperatur-Trockendestillation) wird bei einer Temperatur von 300 bis 450°C, bevorzugt 300 bis 350°C durchgeführt, bei der das meiste des vorhandenen Chlors freigesetzt wird, gefolgt von einer zweiten Trockendestillation (Hochtemperatur-Trockendestillation) des Rückstands, die bei einer Temperatur von 450 bis 600°C durchgeführt wird, bei der ein großer Teil der verbliebenen Harze, die die Überzugsmaterialien umfassen, zersetzt werden.

Nach Vervollständigung der primären Trockendestillation ist das meiste des gesamten vorhandenen Chlors freigesetzt und mit Metallstaub umgesetzt, wodurch Metallchloride entstanden sind, die in dem Trockendestillationsrückstand zurückbleiben, während Spuren Mengen davon in das Trockendestillationsgas verdampfen. Während der primären Trockendestillation werden die meisten der Harze in der Wärme zersetzt, während das vorhandene Chlor freigesetzt wird, und verdampfen als Trockendestillationsgas. Dieses Trockendestillationsgas wird in einen Kondensator eingeführt, worin es zur Kondensation gekühlt wird, und die resultierende Trockendestillationsflüssigkeit wird gewonnen und dann der Öl/Wassertrennung durch Zentrifugaltrennung oder ähnliches unterworfen. Inzwischen werden die nichtkondensierten Anteile des Gases in eine alkalische Lösung eingeführt, und eine alkalische Reinigung wird durchgeführt, um Spuren Mengen von Chlor, die in dem Gas verblieben sind, aufzufangen, abzutrennen und zurückzugewinnen. Das Trockendestillationsgas besteht hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffgasen, die als Brennstoffgase wiederverwendet werden können.

Die meisten der Metallchloride des primären Destillationsrückstands sind wasserlöslich, und die Metallchloride werden durch Waschen des Rückstands gelöst. Das Waschen kann ein Waschen mit Wasser sein, oder es kann ein alkalisches Waschen sein unter Verwenden von Natriumhydroxid, Kalk oder ähnlichem, die dem Wasser zugesetzt werden. Da diese Waschflüssigkeiten durch die Zugabe von Natriumoxid, Kalk oder ähnlichem neutralisiert werden, können die aus dem Rückstandsediment ausgewaschenen Metallionen als Hydroxide abgetrennt und zurückgewonnen werden. Der Alkaligehalt der Waschflüssigkeit wird so eingestellt, daß ein pH-Bereich entsteht, bei dem die ausgewaschenen Metallbestandteile als Hydroxide ausgefällt werden. Der optimale pH-Bereich ändert sich abhängig von den Metallarten, und die Alkaligehalte können abhängig von den jeweiligen Typen der Metalle nach Wunsch eingestellt werden.

In Fällen, worin der pH der Abflußwaschflüssigkeiten außerhalb der rechtlichen Beschränkungen für Abflußgewässer liegt, wird der pH der Waschflüssigkeiten nachdem die Metallhydroxide entfernt wurden, erneut auf den rechtlich zulässigen Bereich für Abwässer eingestellt. In Fällen, worin der pH der Waschflüssigkeit außerhalb des rechtlich zulässigen Bereiches von 5,8—8,6 liegt, wird der pH z. B. erneut auf den Bereich eingestellt, nachdem die Metallhydroxide zurückgewonnen wurden.

Alternativ können die Metallchloride, die durch Waschen mit Wasser ausgewaschen wurden, abgetrennt und durch konventionelle Verfahren zurückgewonnen werden, z. B. durch die Elektrodialyse, ein Verfahren, das die Verwendung eines Ionenaustauscherharzes beinhaltet, oder ein Verfahren, bei dem die Waschflüssigkeiten durch Verdampfung bis zur Kristallisationskonzentration behandelt werden.

Der primäre Trockendestillationsrückstand wird gewaschen und dann einem zweiten Trockendestillationsschritt unterworfen. Die meisten der Harze werden in der Wärme durch den zweiten Trockendestillationsschritt in Gase zersetzt. Da das Chlor, das in dem primären Trockendestillationsschritt fixiert wurde, durch Waschen des Rückstands entfernt wurde, enthält das Sekundär-Trockendestillationsgas eine geringe Menge Chlorgas und Chlorwasserstoffgas, und daher setzt sich das meiste des Sekundär-Trockendestillationsgases aus Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen zusammen. Das Sekundär-Trockendestillationsgas wird in einen Kühlabschnitt in gleicher Weise wie das erste Trockendestillationsgas eingeführt, um zu einer Trockendestillationsflüssigkeit kondensiert zu werden, die dann zurückgewonnen wird. Auf der anderen Seite werden nichtkondensierte Anteile des Gases in eine alkalische Lösung eingeführt, wobei Spurenelemente der Chlorbestandteile durch alkalische Reinigung aufgefangen, abgetrennt und zurückgewonnen werden.

In gleicher Weise wie für die primäre Trockendestillationsflüssigkeit wird die Sekundär-Trockendestillationsflüssigkeit der Zentrifugaltrennung unterworfen, um das Wasser zu entfernen und die öligen Bestandteile zu gewinnen. Das gewonnene Trockendestillationsgas und die öligen Bestandteile können als Brennstoff recycelt werden. Die Trockendestillation ist nicht auf einen Zweistufenprozeß beschränkt und kann mehrstufig durchge-

führt werden, wobei die Trockendestillationstemperaturen in den Stufen verändert werden. Ein Beispiel einer Zusammensetzung (Vol-%) des Trockendestillationsgases ist wie folgt:

- H<sub>2</sub> : 51%
- 5 CO : 7,6%
- C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> : 1,1%
- CH<sub>4</sub> : 17%
- C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> : 0,6%
- n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> : 1,0%
- 10 CO<sub>2</sub> : 0,05%
- C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> : 2,6%.

Der Sekundär-Trockendestillationsrückstand wird gewaschen, um Spuren Mengen von Metallchloriden zu entfernen, dann getrocknet, zerkleinert und der magnetischen Trennung unterworfen, um den Eisenstaub zurückzugewinnen. Dieser Eisenstaub kann als Altmittel wiederverwendet werden. Der Trockendestillationsrückstand, von dem das Eisen entfernt wurde, wird in einem Trennverfahren, wie der Schwerkraftsichtung oder der Sinkscheidung in Carbide und Nichteisenmetallstäube getrennt, und die Carbide werden als Brennstoff zurückgewonnen, während die Nichteisenmetallstäube als Rohmaterial für die Metallverhüttung zurückgegeben werden. Das Verfahren zur Abtrennung und Gewinnung der Carbide ist nicht auf die oben erwähnten beschränkt, die deren Unterschiede in den relativen Dichten ausnutzen, und irgendein Verfahren, das auf Unterschieden in Form, Partikelgröße etc. beruht, kann verwendet werden. Das Waschen des Rückstands kann ein Waschen mit Wasser oder eine alkalische Wäsche sein. Die Rückgewinnung der metallischen Bestandteile aus den Waschflüssigkeiten des Sekundär-Trockendestillationsrückstands kann in der gleichen Weise durchgeführt werden wie für die Waschflüssigkeiten des primären Trockendestillationsrückstands.

25 Entsprechend dem oben beschriebenen Behandlungsverfahren werden ungefähr 70% oder mehr, bevorzugt ungefähr 80% oder mehr oder noch bevorzugter 99% oder mehr des in den Kunststoffabfällen vorhandenen Chlors in dem Rückstand ohne Verdampfung fixiert und dann entfernt. Da das Verhältnis des fixierten Chlors verglichen mit den konventionellen Verbrennungsbehandlungen, bei denen ungefähr 30 bis 80% des vorhandenen Chlors vergast und verdampft werden, sehr groß ist, und die Metallchloride, die in dem Trockendestillationsrückstand fixiert sind, leicht durch Waschen ausgelaugt werden, erfordert das oben beschriebene Behandlungsverfahren keine sehr aufwendige Nachbehandlung.

## (II) Entfernung der metallischen Bestandteile unter Verwendung eines Schmelzofens

35 Das Behandlungsverfahren der vorliegenden Erfindung kann nach der oben beschriebenen Entchlörungs/Trockendestillationsbehandlung, die die Entchlörung und das Recyceln als Brennstoff durch Trockendestillation der chloreenthaltenden Kunststoffabfälle vervollständigt, ein Verhüttungsverfahren einschließen, in dem der Trockendestillationsrückstand in einen Schmelzofen geladen wird, um die metallischen Bestandteile zurückzugewinnen.

### (i) Entchlörungsbehandlungsverfahren

Das Entchlörungsbehandlungsverfahren vor dem Verhüttungsbehandlungsverfahren ist wie oben beschrieben. Das Trockendestillationsgas und das Trockendestillationsöl, die in dem Trockendestillationsverfahren gewonnen werden, können als Brennstoff für das Verhüttungsverfahren recycelt werden.

Es ist hier auch möglich, das Trockendestillationsgas vor seiner Einführung in einem Kondensator in eine Staubfalle einzuführen, die Carbide, die mit diesem Gas vermischt sind, aufzufangen und zu gewinnen, und die in dem Trockendestillationsrückstand enthaltenen Carbide als Brennstoff zurückzugewinnen und zu recyceln. Nachdem der Trockendestillationsrückstand gereinigt und zerkleinert wurde, werden die in dem Trockendestillationsrückstand enthaltenen Carbide abgetrennt und aufgrund ihres Unterschieds in ihren relativen Dichten wiedergewonnen. Die Abtrennung und Wiedergewinnung kann auch aufgrund der Unterschiede in der Form oder der Partikelgröße durchgeführt werden.

### (ii) Verhüttungsbehandlungsverfahren

55 Nach dem Waschen wird der Trockendestillationsrückstand in einen Schmelzofen für Nichteisenmetalle wie Kupfer oder Blei geladen und zusammen mit einem Rohmaterial für das Schmelzen geschmolzen, um die metallischen Bestandteile in dem Rückstand als Einschlüsse im Schmelzstein zu gewinnen, während Eisen, Calcium etc. als Schmelzschlacke gewonnen werden.

60 In Fällen, bei denen Shredder-Staub direkt in den Schmelzofen ohne Passieren des oben beschriebenen Trockendestillationsverfahrens eingeführt wird, verursacht Chlorgas oder Chlorwasserstoffgas, das bei der Zersetzung der Kunststoffe gebildet wird, wie oben beschrieben die Korrosion des Schmelzofens, des Kamins und anderer verbundener Einrichtungen und weiter das Problem der Beschädigung der Arbeitsumgebung. Da der Trockendestillationsrückstand in den Schmelzprozeß eingeführt wird, nachdem er zunächst durch das Trockendestillationsverfahren behandelt wurde, besitzt das Behandlungsverfahren der vorliegenden Erfindung dieses Problem nicht.

Der Typ des Schmelzofens, in den der Trockendestillationsrückstand geladen werden kann, ist nicht auf irgendeinen besonderen beschränkt; mögliche Öfen schließen eine Anzahl von Schmelzöfen ein, die für Verhüt-

tungsprozesse, pyrometallurgische Raffinationsverfahren etc. verwendet werden, die Roherze, Konzentrate, etc. schmelzen, z. B. Blashochöfen; Flash-Öfen; reduzierende Öfen; Reverbieröfen; Konverter; Anodenöfen; Schmelzöfen, Trennöfen und Konverteröfen für die kontinuierliche Kupferproduktion, etc., die basierend auf den Eigenschaften des besonderen Trockendestillationsrückstands, etc. ausgewählt werden.

Fig. 2 ist ein Fließdiagramm des Verhüttungsverfahrens zur Herstellung von Kupfer, ein Beispiel eines Verhüttungsverfahrens, das für das Behandlungsverfahren der vorliegenden Erfindung verwendet wird.

Entsprechend dem Verhüttungsverfahren zur Herstellung von Kupfer, das in der Abbildung illustriert ist, wird Kupferkonzentrat in einem Reverbierofen 21 geschmolzen, um in FeO-CaO-SiO<sub>2</sub>-Schlacke und einen Kupfersulfidstein, der Eisensulfid enthält, zu trennen, und der Stein wird in den Konverter 22 eingeführt, worin Luft in den geschmolzenen Stein geblasen wird, um die Eisenbestandteile zu oxidieren, die dann als Schlacke ausgetrieben werden, und das Kupfersulfid zu Rohkupfer zu verblasen. Die Schlacke wird zurückgegeben in den Reverbierofen 21, wo die Schlacke erneut behandelt wird, um die Kupferbestandteile zurückzugewinnen, während das in dem Konverter 22 erhaltene Rohkupfer in einen Anodenofen 23 überführt wird, wo das Rohkupfer nach Entfernung seiner Verunreinigungen durch Oxidation zur Verdampfung oder als Schlacke, zu Raffinatkupfer reduziert wird. Dieses Raffinatkupfer wird als Anode in der Elektroraffination verwendet. Abgas, das Schwefeldioxid etc. enthält, das in dem Reverbierofen 21 und dem Konverter 22 entsteht, wird in das Siedegefäß 24 und einen Cottrell-Abscheider 25 überführt, um die Flugschlacke zu entfernen.

Der Rückstand aus der Trockendestillation des Shredder-Staubs wird hauptsächlich in den Reverbierofen 21 oder den Konverter 21 geladen, abhängig von seinen Eigenschaften, mit dem Kupferkonzentrat oder -stein geschmolzen, während das Eisen und das Calcium, das in dem Rückstand enthalten ist, zu Schlacke oxidiert werden, die sich von dem Stein abtrennt. Edelmetalle, die vorhanden sind, werden geschmolzen und mit dem Stein zusammen mit dem Rohkupfer vermischt, in den Anodenofen 23 als Einschluß in dem Rohkupfer überführt und schließlich durch ein elektrolytisches Verfahren gewonnen. Bleioxid und Zinkoxid, die in der Flugasche enthalten sind, die in dem Reverbierofen 21 und in dem Konverter 22 enthalten sind, werden von dem Abgas in dem Siedegefäß 24 und dem Cottrell-Abscheider 25 gewonnen, während die Carbide aus dem Trockendestillations-/Waschrückstand und aus dem Abgas als Brennstoff zusammen mit dem Trockendestillationsgas und dem Trockendestillationsöl gewonnen werden. Die in dem Konverter 22 entstandene Schlacke wird in den Reverbierofen 21 zur Wiederverwendung zurückgegeben oder als Rohmaterial für Zement und als Aggregat verwendet.

Wie oben beschrieben, wird entsprechend dem Behandlungsverfahren, das das Trockendestillationsverfahren und den Verhüttungsprozeß umfaßt, in Fällen, in denen Shredder-Staub, der ein großes Volumen von chlorenthaltenden Kunststoffen wie Vinylchloridharzen enthält, das Chlorproblem infolge der Wärmezersetzung des Kunststoffes durch die Trockendestillationsbehandlung überkommen, und die Metalle in dem Verhüttungsverfahren werden bei niedrigen Kosten zurückgewonnen. Zusätzlich wird die Wärmerückgewinnung durch Verwendung der Carbide, des Trockendestillationsgases und des Trockendestillationsöls, die durch die Wärmezersetzung der Kunststoffe entstehen, als Brennstoff bewerkstelligt. Weiter entstehen, da die in dem Verhüttungsprozeß produzierte Schlacke auch als Rohmaterial für Zement, etc. verwendet werden kann, keine Endabfälle, die eine Geländeauffüllung erfordern, und so wird das Problem der Entsorgung von Shredder-Stäuben, etc. vollständig gelöst.

#### Beschreibung der bevorzugten Ausführungsform

Die vorliegende Erfindung wird nun im Hinblick auf die folgenden Beispiele erläutert. Es wird darauf hingewiesen, daß diese Beispiele lediglich der Veranschaulichung dienen und keine Beschränkung des Umfangs der vorliegenden Erfindung bedeuten.

#### Beispiel 1

Die Trockendestillationsvorrichtung, die in Fig. 3 gezeigt ist, wurde verwendet, um 195 g Shredder-Staub (Autostaub) (Metalle: 45 g, Harze: 121 g, Chlor in den Harzen: 4,8 g und andere Komponenten: 29 g) einer primären Trockendestillation durch Erhitzen in einer Atmosphäre von Stickstoffgas bei 300°C in einem Tiegelofen für 1 bis 1,5 Stunden zu unterwerfen. Das resultierende Trockendestillationsgas wurde in einen Kondensator 2 eingeführt, um eine Trockendestillationsflüssigkeit (26 ml) in einem Auffanggefäß 3 zu gewinnen, während nichtkondensierte Anteile des Trockendestillationsgases in eine Lösung von Natriumhydroxid (1% Konzentration, 100 ml) zur alkalischen Reinigung geblasen wurden. Die Trockendestillationsflüssigkeit wurde in Wasser und Öl (8 ml) getrennt. Der Hauptanteil des Öls war ein "Schweröl"-Äquivalent, und das Trockendestillationsgas (17 ml) nach der alkalischen Reinigung bestand hauptsächlich aus Wasserstoff und Methan, die vollständig als Brennstoff zu recyceln waren und deren Chlorgehalte extrem niedrig waren.

Auf der anderen Seite wurde der Rückstand (162 g) der Primär-Trockendestillation mit 500 ml gereinigtem Wasser gewaschen, und der Chlorgehalt der Waschflüssigkeiten zu 4,02 g bestimmt. Dann wurde der gewaschene Rückstand der Primärtrockendestillation auf 560°C für 1,5 Stunden in der gleichen Trockendestillationsvorrichtung für eine Sekundär-Trockendestillation erhitzt, und das Trockendestillationsgas wurde zur Kondensation in dem Kondensator 2 gekühlt, um 23 ml einer Trockendestillationsflüssigkeit und 18 Liter eines Trockendestillationsgases zu gewinnen. Die Trockendestillationsflüssigkeit wurde in ein Öl und Wasser durch Zentrifugalabscheidung getrennt, während das Trockendestillationsgas durch alkalische Reinigung behandelt wurde. Der Rückstand (87 g) aus der Sekundär-Trockendestillation wurde mit 500 ml gereinigtem Wasser gewaschen, und der Chlorgehalt der Waschflüssigkeit wurde zu 0,62 g bestimmt. Auf der anderen Seite wurde wenig Chlor nachgewiesen, wenn der Chlorgehalt des Trockendestillationsgases genauso gemessen wurde. Die Hauptkom-

ponenten des Sekundär-Trockendestillationsgases waren Wasserstoff und Methan wie beim Primär-Trockendestillationsgas und das Trockendestillationsöl, das daraus erhalten wurde, war ein "Schweröl"-Äquivalent.

Wie oben beschrieben, wurde annähernd das gesamte vorhandene Chlor in dem Primär-Trockendestillationsrückstand durch die Primär-Trockendestillation fixiert, und ungefähr 82% des fixierten Chlors wurde durch Waschen mit Wasser entfernt. Weiter war wenig Chlor in der wiedergewonnenen Trockendestillationsflüssigkeit und dem Trockendestillationsgas enthalten, und ihre Hauptkomponenten waren Wasserstoff und Methan, die nützlich als Brennstoff und Brenngas sind. Die Ergebnisse des vorliegenden Beispiels sind in Tabelle 1 gezeigt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



Tabelle 1: Ergebnisse von Beispiel 1

	Auffang- lösung		Trockendestilla- tionsflüssigkeit	Rückstandswasch- flüssigkeit	Rückstand
	Volumen/ Masse	Cl-Gehalt: g %			
Primäre Trocken- destillation (300°C)	100 ml		26 ml	500 ml	162 g
	Spur ---		Spur ---	4,02 g 82 %	(0,85 g) (18 %)
Sekundär-Trocken- destillation (560°C)	100 ml		23 ml	500 ml	87 g
	Spur ---		Spur ---	0,62 g 13 %	0,23 g 5 %

Bemerkungen 1: Die Probe wiegt 195 g und besitzt einen Cl-Gehalt von 4,87 g.

2: Der Cl-Gehalt der Probe ist die Gesamtmenge aus den Rückstandswaschflüssigkeiten, die nach der Trockendestillation gewonnen wurden, und der des Sekundär-Trockendestilla-  
tionsrückstands.

3: Der Cl-Gehalt (%) ist ein Prozentsatz bei dem 100 den Cl-Gehalt der Probe definiert.

4: Die Auffanglösungen waren jeweils 1 %-ige NaOH-Lösungen.

## Vergleichsbeispiel 1

Staub (8,1 g) eines Vinylchloridharzes wurde einer Primärtrockendestillation durch Erwärmen auf 300°C unterworfen, und dann einer Sekundär-Trockendestillation durch Erwärmen bei 1000°C in einem Ofen, der mit einem Aluminiumoxidröhrenofen ausgerüstet war, in Abwesenheit eines Metallstaubs, während Stickstoffgas in den Ofen eingeführt wurde. Die primären und sekundären Trockendestillationsgase wurden jeweils in eine 10%ige Natriumhydroxidlösung (100 ml) eingeführt, um das Chlor in den Gasen als Chlorionen aufzufangen und die Chlorkonzentration der Gase wurden gemessen. Der Trockendestillationsrückstand wurde mit 200 ml gereinigtem Wasser für 60 Minuten gewaschen, und die Chlorkonzentration der Waschflüssigkeiten wurde gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Wie in Tabelle 2 gezeigt, betrugen die Chlorgehalte der Alkaliwaschflüssigkeiten, die für das Primär-Trockendestillationsgas und Sekundär-Trockendestillationsgas verwendet wurden, 2,0 g und 0,01 g, der Chlorgehalt des Trockendestillationsrückstands betrug 0,34 g und ungefähr 85% des vorhandenen Chlors wurde vergast und mit dem Primär-Trockendestillationsgas vermischt, und somit konnte das Chlor nicht abgetrennt werden.

Tabelle 2

Ergebnisse des Vergleichsbeispiels 1

	Probe	Primärauf- fanglösung	Sekundärauf- fanglösung	Rück- stand
Volumen/Gewicht	8,1 g	100 ml	100 m	2,23 g
Cl-Gehalt:g	2,35 g	2,00 g	0,01 g	0,34 g
%	100 %	85 %	0,5 %	15 %

Bemerkungen 1: Der Cl-Gehalt (%) ist der Prozentsatz, wobei 100 den Cl-Gehalt der Probe definiert.

2: Die Auffanglösungen sind jeweils 1 %ige NaOH-Lösungen.

## Beispiele 2—4

Shredder-Staubproben verschiedener Zusammensetzungen wurden in einer Trockendestillationsvorrichtung, die in der gleichen Weise aufgebaut war wie in Beispiel 1 trockendestilliert, ausgenommen daß ein Ofen, der mit einer Aluminiumoxidröhre ausgestattet war, verwendet wurde, unter den Temperaturen und den Atmosphärenbedingungen, die in Tabelle 3 gezeigt sind. Die Proben 1 bis 6 von Beispiel 2 stellen Shredder-Staub mit Durchschnittsgehalten von Fe, Cu und Ca dar, während die Proben 7 bis 8 von Beispiel 3 Fälle darstellen mit höheren Eisengehalten und die Proben 9 bis 10 von Beispiel 4 Fälle mit höheren Cu-Gehalten darstellen.

Wie in Tabelle 3 gezeigt, betrugen die Chlorgehalte des Trockendestillationsgases aus den Proben 1—10 des vorliegenden Beispiels alle weniger als 1%; annähernd das gesamte vorhandene Chlor verblieb im Rückstand und 96—98% des zurückgebliebenen Chlors wurde ausgelaugt, wenn der Rückstand gewaschen wurde.

## Vergleichsbeispiele 2—5

Shredder-Staubproben mit den in Tabelle 4 gezeigten Zusammensetzungen wurden als Rohmaterialien verwendet und unter den in Tabelle 4 aufgeführten Temperaturen und Atmosphären trockendestilliert unter Verwendung der gleichen Trockendestillationsvorrichtung, die in Beispiel 2 verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt. In Vergleichsbeispiel 2 wird die Probe 11 Beispiel 2 gegenübergestellt, und die Probe 12 wird Beispiel 4 gegenübergestellt, worin beide Proben bei 700°C trockendestilliert wurden. In Vergleichsbeispiel 3 wird die Probe 13 Beispiel 2 gegenübergestellt, und die Probe 14 wird Beispiel 4 gegenübergestellt, worin die beiden Proben bei 250°C trockendestilliert wurden. In Vergleichsbeispiel 4 werden die Proben 15 und 16 Beispiel 2 gegenübergestellt, worin die Trockendestillation bei 300°C oder 560°C durchgeführt wurde, während Luft in den Ofen geblasen wurde. Vergleichsbeispiel 5 ist der Fall, worin eine metallfreie Probe unter den gleichen Bedingungen wie für Probe 1 von Beispiel 2 trockendestilliert wurde.

Wie durch die Proben der Vergleichsbeispiele 2 demonstriert, werden 3 bis 4% des Chlors vergast und mit

dem Trockendestillationsgas vermischt in Fällen, wo die Trockendestillation bei einer hohen Temperatur von 700°C durchgeführt wurde. Auf der anderen Seite demonstrieren die Proben des Vergleichsbeispiels 3, daß 71 bis 74% des vorhandenen Chlors im gewaschenen Rückstand zurückbleiben, da das meiste Chlor nicht zersetzt wurde, in Fällen, in denen die Trockendestillationstemperatur so niedrig wie 250°C war. Weiter werden entsprechend den konventionellen Wärmezersetzungsverfahren, die das Einblasen von Luft beinhalten, wie durch Vergleichsbeispiel 4 dargestellt, 38 bis 52% des vorhandenen Chlors vergast und mit dem Trockendestillationsgas oder dem Trockendestillationsöl vermischt. Zusätzlich wie durch Vergleichsbeispiel 5 gezeigt, verdampfen 77% des Chlors in das Trockendestillationsgas oder das Trockendestillationsöl in Abwesenheit eines Metalls.

#### Beispiel 5 und Vergleichsbeispiel 6

Rohmaterialien mit Fe-, Cu- und Ca-Gehalten, die die Hälfte oder weniger ihrer durchschnittlichen Gehalte in Shredder-Staub aufwiesen, wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 unter Zugabe von Calciumoxid, Calciumhydroxid oder Calciumcarbonat behandelt (Beispiel 5: Proben 19, 20 und 21) oder ohne Zugabe davon (Vergleichsbeispiel 6). Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgeführt.

In Vergleichsbeispiel 6, bei dem keine Calciumverbindung zugegeben wurde (Probe 18) wurden 10% des Chlors mit dem Trockendestillationsgas vermischt, während 99% des Chlors in dem Rückstand von Beispiel 5 (Proben 19—21) bei Zugabe von Calciumoxid, Calciumhydroxid oder Calciumcarbonat wie in den Beispielen 2 bis 4 fixiert wurden.

Tabelle 3: Ergebnisse der Trockendestillationsbehandlung in Beispielen 2-4

Probe Nr.	Beispiel 2						Beispiel 3		Beispiel 4	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Chlorgehalt des Rohmaterials, %	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	2,7	2,7	4,0	4,0
Eisengehalt des Rohmaterials, %	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	8,0	8,0	0,2	0,2
Kupfergehalt des Rohmaterials, %	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	1,0	1,0	10	10
Calciumgehalt des Rohmaterials, %	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	2,0	2,0	2,4	2,4
Rohmaterial als (ausgedrückt als Calciumoxid)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Menge der hinzugegebenen Calciumverbindungen, g	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Trockendestillations-temperatur, °C	300	350	400	450	500	560	300	560	300	560
Atmosphäre	Luft evakuiert									
Trockendestillationsgas: Gewicht, g	4,6	7,2	11,5	13,8	18,4	21,1	4,3	20,2	4,9	24,1
Cl-Gehalt, %	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Probe Nr.	Beispiel 2										Beispiel 3		Beispiel 4	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10				
Trocken-destillationsöl: Gewicht, g Cl-Gehalt, %	7,4 <1	9,8 <1	14,3 <1	15,8 <1	22,6 <1	32,1 <1	9,1 <1	32,6 <1	7,2 <1	33,0 <1				
Rückstand: Gewicht, g Cl-Gehalt, %	88,1 >99	83,0 >99	74,2 >99	70,4 >99	59,0 >99	46,8 >99	86,6 >99	47,2 99	87,9 >99	42,9 >99				
Gewaschener Rückstand: Gewicht, g Cl-Gehalt, %	83,1 2,0	78,4 3,0	69,6 3,0	65,6 2,0	54,4 4,0	42,2 3,0	82,5 3,0	43,1 3,0	81,7 4,0	36,5 2,0				
Waschflüssigkeit: Cl-Gehalt, %	98,0	96,0	97,0	98,0	96,0	97,0	97,0	96,0	96,0	98,0				

Bemerkungen 1: % bedeutet Gew.-%

2: Der Cl-Gehalt (%) des Rohmaterials ist der Cl-Gehalt (Gew.-%) des Rohshredder-Staubs.  
 3: Die Cl-Gehalte des Trockendestillationsgases, des Trockendestillationsöls, des Rückstands, des gewaschenen Rückstands und der Waschflüssigkeiten sind Prozentsätze, wobei 100 als der Cl-Gehalt des Rohmaterials definiert ist.

Tabelle 4: Ergebnisse der Trockendestillationsbehandlung in den Vergleichsbeispielen 2-5

Probe Nr.	Vergleichs- beispiel 2		Vergleichs- beispiel 3		Vergleichs- beispiel 4		Vergleichs- beispiel 5
	11	12	13	14	15	16	
Chlorgehalt des Rohmaterials, %	3,0	4,0	3,0	4,0	3,0	3,0	3,5
Eisengehalt des Rohmaterials, %	5,6	0,2	5,6	0,2	5,6	5,6	0,0
Kupfergehalt des Rohmaterials, %	3,0	10	3,0	10	3,0	3,0	0,0
Calciumgehalt des Rohmaterials, %	3,6	2,4	3,6	2,4	3,6	3,6	0,0
(ausgedrückt als Calciumoxid)	-	-	-	-	-	-	-
Menge der hinzugegebenen Calciumverbindungen, g							
Trocken-destillations-temperatur, °C	700	700	250	250	300	560	300
Atmosphäre	Luft evakuiert		Luft evakuiert		eingeblasene Luft		Luft evakuiert
Trocken-destillationsgas: Gewicht, g	43,5	34,9	2,3	3,5	31,7	40,7	7,2
Cl-Gehalt, %	4,0	3,0	<1	<1	36,0	50,0	69,0

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Probe Nr.	Vergleichs- beispiel 2		Vergleichs- beispiel 3		Vergleichs- beispiel 4		Vergleichs- beispiel 5
	11	12	13	14	15	16	
Trocken- destillationsöl: Gewicht, g Cl-Gehalt, %	26,8 <1	33,3 <1	4,6 <1	5,8 <1	3,9 2,0	26,3 2,0	11,6 8,0
Rückstand: Gewicht, g Cl-Gehalt, %	29,7 96,0	31,8 97,0	92,0 >99	90,7 >99	87,1 62,0	84,6 48,0	81,2 23,0
Gewaschener Rückstand: Gewicht, g Cl-Gehalt, %	25,0 1,0	31,8 1,0	90,6 71,0	89,1 74,0	83,7 12,0	81,5 2,0	81,2 23,0
Waschflüssigkeit: Cl-Gehalt, %	95,0	96,0	29,0	26,0	50,0	46,0	0,00

Bemerkungen 1: % bedeutet Gew.-%

2: Der Cl-Gehalt (%) des Rohmaterials ist der Cl-Gehalt (Gew.-%) des Rohshredder-Staubs.

3: Die Cl-Gehalte des Trockendestillationsgases, des Trockendestillationsöls, des Rückstands, des gewaschenen Rückstands und der Waschflüssigkeiten sind die Prozentsätze, wobei 100 als der Cl-Gehalt des Rohmaterials definiert ist.

Tabelle 5: Ergebnisse der Trockendestillationsbehandlung in Beispiel 5 und Vergleichsbeispiel 6

	Vergleichs- beispiel 6	Beispiel 5		
Probe Nr.	18	19	20	21
Chlorgehalt des Rohmaterials, %	6,5	6,5	6,5	6,5
Eisengehalt des Rohmaterials, %	2,5	2,5	2,5	2,5
Kupfergehalt des Rohmaterials, %	1,1	1,1	1,1	1,1
Calciumgehalt des Rohmaterials, %	1,6	1,6	1,6	1,6
(ausgedrückt als Calciumoxid)				
Menge der hinzu- gegebenen Calcium- verbindungen, g	-	5 (Calcium- oxid)	7 (Calcium- hydroxid)	9 (Calcium- carbonat)
Trocken- destillations- temperatur, °C	560	560	560	560
Atmosphäre	Luft evakuiert			
Trocken- destillationsgas: Gewicht, g	16,5	22,0	18,5	17,6
Cl-Gehalt, %	10,0	<1	<1	<1



Tabelle 5 (Fortsetzung)

	Vergleichs- beispiel 6	Beispiel 5		
Probe Nr.	18	19	20	21
Trocken- destillationsöl: Gewicht, g	29,3			
Cl-Gehalt, %	1,0	35,0 1,0	32,7 1,0	33,2 1,0
Rückstand: Gewicht, g	54,2			
Cl-Gehalt, %	89,0	45,0 99,0	55,8 99,0	58,2 99,0
Gewaschener Rückstand: Gewicht, g	44,4			
Cl-Gehalt, %	2,0	34,7 1,0	45,4 1,0	47,9 1,0
Waschflüssigkeit: Cl-Gehalt, %	87	98,0	98,0	98,0

Bemerkungen 1: % bedeutet Gew.-%

2: Der Cl-Gehalt (%) des Rohmaterials ist der Cl-Gehalt (Gew.-%) des Rohshredder-Staubs.

3: Die Cl-Gehalte des Trockendestillationsgases, des Trockendestillationsöls, des Rückstands, des gewaschenen Rückstands und der Waschflüssigkeiten sind die Prozentsätze, wobei 100 als der Cl-Gehalt des Rohmaterials definiert ist.

## Beispiel 7

## (1) Trockendestillationsverfahren

Ein kontinuierlicher Trockendestillationsofen mit innenliegender Beheizung wurde verwendet zur kontinuierlichen Trockendestillation von Shredder-Staub der Zusammensetzungen, die in Tabelle 6 gelistet ist, bei einer Beladung von 2 Tonnen pro Stunde bei 550°C und der resultierende Trockendestillationsrückstand wurde mit 5 m³/h Wasser gewaschen, entwässert und dann in der Sonne getrocknet. Das Trockendestillationsgas wurde in einen Kondensator zur Kühlung durch Kondensation eingeführt, und die resultierende Trockendestillationsflüssigkeit wurde zurückgewonnen. Die nicht-kondensierten Anteile des Gases wurden in eine Alkalilösung eingeführt, um Spuren von Chlor, die in dem Gas verblieben, durch alkalische Reinigung aufzufangen und abzutrennen, und dann zurückgewonnen. Inzwischen wurde die Trockendestillationsflüssigkeit der Öl/Wasserabscheidung durch Zentrifugaltrennung unterworfen, und das resultierende Trockendestillationsöl zurückgewonnen. Tabelle 7 ist eine Liste der Mengen des gewaschenen Rückstands, des Trockendestillationsgases und des Trockendestillationsöls, die nach der alkalischen Wäsche zurückgewonnen wurden, ihrer Chlorgehalte und ihrer Brennwerte. Hier wurde, während des Waschens mit Wasser zur Neutralisation, partiell Kalk zu dem Trockendestillationsrückstand gegeben, wodurch die gelösten Metallionen wiederausgefällt wurden. Die Gesamtwärmemenge der Trockendestillationsprodukte aus dem Shredder-Staub betrug 1060 kg/h bezogen auf Kohle und nach Abzug der Wärmemenge (140 kg/h bezogen auf Kohle), die für das Schmelzen der nichtbrennbaren Anteile (490 kg/h), wie den im Rückstand vorliegenden Metallen, erforderlich war, betrug die endgültige zurückgewonnene Menge ungefähr 900 kg/h bezogen auf Kohle. Die Chlorgehalte der Trockendestillationsprodukte und des Waschrückstands wurden in der folgenden Tabelle 7 aufgeführt; es wurde bestätigt, daß kein Chlorproblem auftrat, selbst wenn der Waschrückstand in den Schmelzofen geladen wurde.

Tabelle 6

Zusammensetzung des Shredder-Staubs (Gew.-%)

Nichtmetallkomponenten	C	H	N	O	S	Cl	SiO <sub>2</sub>	CaO
	45	5,7	1,4	5,3	1,6	3,0	10,3	3,8
Metallkomponenten	Fe	Pb	Cu	Zn	Ni	Mg	Al	
	5,6	0,3	3,0	0,5	0,03	0,9	2,7	

Tabelle 7

Menge und Brennwerte, die durch die Trockendestillationsbehandlung zurückgewonnen wurden

	Trocken- destillations- gas	Trocken- destillations- öl	gewaschener Rückstand
zurückgewonnene Menge (kg/h)	230*	640	860
Brennwert (kcal/Nm <sup>3</sup> )	3000	7500	2400
Cl-Gehalt	nicht nach- weisbar	< 0,1 %	< 0,1 %

Bemerkung: Die Einheit des zurückgewonnenen  
Trockendestillationsgases ist Nm<sup>3</sup>/h.

## (2) Verhüttungsprozeß

Eine 0,5 kg-Portion des Trockendestillations-Waschrückstands, die in dem oben beschriebenen Trockendestillationsverfahren erhalten wurde, und die die in Tabelle 8 beschriebene Zusammensetzung aufwies, wurde einem Verhüttungsprozeß zur Herstellung von Kupfer zugeführt, und in einen Schmelzofen zusammen mit einem Schmelzmittel (0,04 kg) zusätzlich zum armen Kupferstein (2,0 kg) und der Schlacke (1,7 kg) mit den in Tabelle 3 gelisteten Zusammensetzungen gegeben; die Mischung wurde auf 1350°C für eine Stunde erhitzt und die Zusammensetzungen des resultierenden armen Kupfersteins und der Schlacke wurden analysiert mit den Ergebnissen, die in Tabelle 9 aufgeführt sind. Die Zusammensetzung der Flugschlacke, die in dem Ofen gebildet wurde, ist auch in Tabelle 9 aufgeführt.

Wie durch die gezeigten Ergebnisse belegt wird, wurde bestätigt, daß die Zugabe des Trockendestillations-Waschrückstands zu dem armen Kupferstein im Verhältnis von 1 : 4 die Menge des Kupfersteins und der Schlacke proportional zur Menge des zugegebenen Rückstands vergrößerte und somit die metallischen Bestandteile und die nicht-metallischen Bestandteile des Rückstands durch Absorption im armen Kupferstein bzw. der Schlacke zurückgewonnen werden; trotzdem änderten sich die Zusammensetzung des armen Kupfersteins und der Schlacke gegenüber derjenigen vor der Zugabe des Rückstands, d. h. sie wurde nicht beeinflusst durch die Zugabe des Trockendestillationsrückstands, und daher kann der Verhüttungsprozeß zur Herstellung von Kupfer nachfolgend durch konventionelle Verfahren fortgesetzt werden.

Tabelle 8

Zusammensetzung vor der Verhüttungsbehandlung (Gew.-%)

		Cu	Fe	Pb	Zn (Gew.-%)
Armer Kupferstein (2,0 kg)		37,1	29,6	1,30	1,80
Schlacke (1,7 kg)		0,71	37,6	0,35	2,18
Gewaschener Rückstand (0,5 kg)		7,00	11,0	0,80	1,20
(Carbide: 47 %, Metalle: 25 %, andere Komponenten: 28 %)					

Tabelle 9

Zusammensetzung nach der Schmelzbehandlung

		Cu	Fe	Pb	Zn (Gew.-%)
Armer Kupferstein (2,08 kg)		37,2	28,4	1,30	1,78
Schlacke (1,85 kg)		0,70	37,6	0,38	2,11
Flugschlacke (0,025 kg)		9,60	-	8,00	12,0

Beispiel 8

Der gewaschene Rückstand aus der Trockendestillationsbehandlung von Beispiel 1 wurde mit einer Geschwindigkeit von 0,86 Tonnen pro Stunde einem kontinuierliches Kupferherstellungsverfahren zugeführt, das fähig ist, 70 Tonnen/h Kupferkonzentrat zusammen mit Flußmittel (14 Tonnen/h) zu verarbeiten, und die Zusammensetzungen des gewonnenen Steins und der gewonnenen Schlacke wurden mit denjenigen verglichen, bei denen keine gewaschenen Rückstände zugeführt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 gezeigt. Kein Unterschied in der Zusammensetzung wurde zwischen den Fällen gefunden, wo der gewaschene Rückstand hinzugegeben wurde und den Fällen, wo kein gewaschener Rückstand hinzugegeben wurde, und ein kontinuierlicher stabiler Verhüttungsprozeß zur Herstellung von Kupfer wurde in den zwei Gruppen durchgeführt.

Tabelle 10

Wirkung auf die Verhüttungsbehandlung

	Cu	Fe	Pb	Zn	S	Bemerkungen
Kupfer-	29,8	26,2	0,52	1,23	30,2	Beispiele mit zugegebenem Trockendestillations-/Waschrückstand
konzentrat						
gewaschener	7,00	11,0	0,7	1,2	-	
Rückstand						
Gewonnener	37,1	29,6	1,26	1,75	25,6	
Stein						
Gewonnene	0,72	37,6	0,36	2,19	1,21	
Schlacke						
Gewonnener	37,1	29,6	1,26	1,75	26,5	Vergleichsbeispiele, bei denen ein solcher Rückstand nicht zugegeben wurde
Stein						
Gewonnene	0,72	37,6	0,36	2,19	1,21	
Schlacke						

(Einheit: Gew.-%)

## Beispiel 9 und Vergleichsbeispiel

Eine 0,5 kg-Portion des Trockendestillations-/Waschrückstands des Shredder-Staubs, die in dem Trockendestillationsverfahren von Beispiel 1 (Probe A) erhalten worden war, und 0,5 kg Shredder-Staub, der nicht durch Trockendestillation behandelt wurde (Probe B), wurden hergestellt und bei 1350°C für eine Stunde zusammen mit Flußmittel (0,04 kg), armer Kupferstein (2,0 kg) und Schlacke (1,7 kg) die hinzugegeben wurden, in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 erhitzt. Hier wurde das gebildete Gas in einen Gaswäscher eingeführt, worin ein Strahl von Waschwasser auf das Gas gerichtet wurde, um es zu kühlen. Dieses Experiment wurde 15 mal für jede der Proben A und B wiederholt, um die Korrosion des Röhrenabschnitts (hergestellt durch SIS 316) und des Wasserschlagstrahlabschnitts (hergestellt durch SIS 316) zu untersuchen.

Das Ergebnis war, daß keine makroskopische Korrosion des Röhren- und Düsenanteils für Probe A, die durch Trockendestillation behandelt worden war, beobachtet wurde, und insbesondere nach dem Test keine Reduktion des Gewichts der verwendeten Düse verglichen mit der einer frischen Düse gefunden wurde. Auf der anderen Seite wurde eine schwache Farbtrübung der Röhren- und Düsenanteile für Vergleichsprobe B beobachtet. Zusätzlich wurde bestätigt, daß der Düsenanteil 0,07% seines Gewichtes verglichen mit dem einer frischen Düse verloren hatte.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung chlorenthaltender Kunststoffabfälle, das umfaßt:

Trockendestillation von chlorenthaltenden Kunststoffabfällen in Gegenwart eines gemischten Metallstaubs in einer nichtoxidierenden Atmosphäre, um das in diesen Abfällen vorhandene Chlor mit dem Metallstaub umzusetzen, wobei wasserlösliche Metallchloride entstehen, die bei der Trockendestillationstemperatur nicht verdampfen, um das genannte Chlor aus dem Trockendestillationsgas durch fixieren im Rückstand abzutrennen; und

Waschen des Trockendestillationsrückstands, um die genannten Metallchloride zu lösen und zu entfernen, wodurch seine Entchlorung vervollständigt wird.

2. Behandlungsverfahren nach Anspruch 1, worin die Trockendestillationstemperatur 300 bis 600°C beträgt.

3. Behandlungsverfahren nach Anspruch 1, worin der Trockendestillationsrückstand einer alkalischen Reinigung unterzogen wird, um die aus dem Rückstand als Hydroxide ausgewaschenen metallischen Bestandteile zurückzugewinnen.

4. Behandlungsverfahren nach Anspruch 1, worin der Trockendestillationsrückstand gewaschen, zerkleinert und einer magnetischen Trennung unterworfen wird, um den Eisenstaub abzutrennen und zurückzugewinnen, während Nichteisenmetalle und Carbide aus dem Rückstand abgetrennt und zurückgewonnen werden.

5. Verfahren zur Behandlung von chlorenthaltenden Kunststoffabfällen, das umfaßt:

5 Trockendestillation von chlorenthaltenden Kunststoffabfällen in Gegenwart eines gemischten Metallstaubs in einer nichtoxidierenden Atmosphäre bei einer niedrigen Temperatur von 300 bis 450°C, um das in den Abfällen vorhandene Chlor mit dem Metallstaub umzusetzen, wodurch wasserlösliche Metallchloride entstehen, die bei der Trockendestillationstemperatur nicht verdampfen, um das genannte Chlor aus dem Trockendestillationsgas durch Fixieren im Rückstand abzutrennen;

10 Waschen des Niedrigtemperatur-Trockendestillationsrückstands, um die genannten Metallchloride zu lösen und zu entfernen und dadurch die Entchlörung zu vervollständigen; und

Trockendestillation des gewaschenen Rückstands bei einer Temperatur von 450 bis 600°C, um die organischen Anteile in der Hitze zu zersetzen, und Rückgewinnung der metallischen Bestandteile aus dem Hochtemperaturtrockendestillationsrückstand.

15 6. Behandlungsverfahren nach Anspruch 5, worin die Niedrigtemperatur- und die Hochtemperatur-Trockendestillationsrückstände einer alkalischen Reinigung unterzogen werden, um die aus den Rückständen als Hydroxide ausgewaschenen metallischen Bestandteile zurückzugewinnen.

7. Behandlungsverfahren nach Anspruch 5, worin der Hochtemperatur-Trockendestillationsrückstand gewaschen, zerkleinert und dann der magnetischen Trennung unterworfen wird, um den Eisenstaub abzutrennen und zurückzugewinnen, während die Nichteisenmetalle und Carbide aus dem Rückstand abgetrennt und zurückgewonnen werden.

8. Behandlungsverfahren nach Anspruch 1, worin die Trockendestillation in einer nichtoxidierenden Atmosphäre durchgeführt wird, die eine Sauerstoffkonzentration von 16 Vol-% oder weniger aufweist.

9. Behandlungsverfahren nach Anspruch 5, worin die Trockendestillation in einer nichtoxidierenden Atmosphäre durchgeführt wird, die eine Sauerstoffkonzentration von 16 Vol-% oder weniger aufweist.

10. Behandlungsverfahren nach Anspruch 8, worin die Trockendestillation in einer nichtoxidierenden Atmosphäre durchgeführt wird, die eine Sauerstoffkonzentration von 4 Vol-% oder weniger aufweist.

11. Behandlungsverfahren nach Anspruch 9, worin die Trockendestillation in einer nichtoxidierenden Atmosphäre durchgeführt wird, die eine Sauerstoffkonzentration von 4 Vol-% oder weniger aufweist.

12. Behandlungsverfahren nach Anspruch 1, worin das Trockendestillationsgas zurückgewonnen und recycelt wird.

13. Behandlungsverfahren nach Anspruch 5, worin das Trockendestillationsgas zurückgewonnen und recycelt wird.

14. Behandlungsverfahren nach Anspruch 1, worin das in den Kunststoffabfällen vorhandene Chlor mit dem Metallstaub durch Trockendestillation umgesetzt wird, um nichtflüchtige Metallchloride von Eisen(II)-chlorid ( $\text{FeCl}_2$ ), Kupfer(I)-chlorid ( $\text{CuCl}$ ), Calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2$ ), Blei-(II)-chlorid ( $\text{PbCl}_2$ ), Zinkchlorid ( $\text{ZnCl}_2$ ), Natriumchlorid ( $\text{NaCl}$ ), Magnesiumchlorid ( $\text{MgCl}_2$ ) und Aluminiumhypochlorit ( $\text{AlOCl}$ ) herzustellen.

15. Behandlungsverfahren nach Anspruch 5, worin das in den Kunststoffabfällen vorhandene Chlor mit dem Metallstaub durch Trockendestillation umgesetzt wird, um nichtflüchtige Metallchloride von Eisen(II)-chlorid ( $\text{FeCl}_2$ ), Kupfer(I)-chlorid ( $\text{CuCl}$ ), Calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2$ ), Blei-(II)-chlorid ( $\text{PbCl}_2$ ), Zinkchlorid ( $\text{ZnCl}_2$ ), Natriumchlorid ( $\text{NaCl}$ ), Magnesiumchlorid ( $\text{MgCl}_2$ ) und Aluminiumhypochlorit ( $\text{AlOCl}$ ) herzustellen.

16. Behandlungsverfahren nach Anspruch 1, worin die Trockendestillation in Gegenwart einer anorganischen calciumenthaltenden basischen Verbindung zusätzlich zu dem Metallstaub durchgeführt wird.

17. Behandlungsverfahren nach Anspruch 5, worin die Trockendestillation in Gegenwart einer anorganischen calciumenthaltenden basischen Verbindung zusätzlich zu dem Metallstaub durchgeführt wird.

18. Behandlungsverfahren nach Anspruch 16, worin Calciumhydroxid, Calciumoxid oder Calciumcarbonat als anorganische calciumenthaltende basische Verbindung verwendet wird.

19. Behandlungsverfahren nach Anspruch 17, worin Calciumhydroxid, Calciumoxid oder Calciumcarbonat als anorganische calciumenthaltende basische Verbindung verwendet wird.

20. Behandlungsverfahren nach Anspruch 5, worin der Trockendestillationsrückstand mit einer alkalischen Reinigung behandelt wird, um die aus dem Rückstand als Hydroxide ausgewaschenen metallischen Bestandteile zurückzugewinnen.

21. Behandlungsverfahren nach Anspruch 3, worin der pH des Abflußwassers nach der alkalischen Reinigung auf den rechtlich zulässigen Bereich für Abflußgewässer eingestellt wird.

22. Behandlungsverfahren nach Anspruch 20, worin der pH des Abflußwassers nach der alkalischen Reinigung auf den rechtlich zulässigen Bereich für Abflußgewässer eingestellt wird.

23. Verfahren zur Behandlung von chlorenthaltenden Kunststoffabfällen, das umfaßt:

60 Trockendestillation chlorenthaltender Kunststoffabfälle in Gegenwart eines gemischten Metallstaubs in einer nichtoxidierenden Atmosphäre, um das in diesen Abfällen vorhandene Chlor mit dem Metallstaub umzusetzen, wodurch wasserlösliche Metallchloride gebildet werden, die bei der Trockendestillationstemperatur nicht verdampfen, um das genannte Chlor aus dem Trockendestillationsgas durch Fixieren im Rückstand abzutrennen;

Waschen des Trockendestillationsrückstands, um die Metallchloride zu lösen und zu entfernen, wodurch die Entchlörung vervollständigt wird; und

65 Einführen des gewaschenen Rückstands in einen Schmelzofen, um die metallischen Bestandteile in dem Rückstand während des Verhüttungsverfahrens zu schmelzen und zurückzugewinnen.

24. Behandlungsverfahren nach Anspruch 23, worin die chlorenthaltenden Kunststoffabfälle mit dem darin vermischten Metallstaub Shredder-Staub sind.

25. Behandlungsverfahren nach Anspruch 23, worin das genannte Trockendestillationsgas oder das Trockendestillationsöl, das durch Kondensation davon erhalten wird, als Brennstoff recycelt wird.
26. Behandlungsverfahren nach Anspruch 23, worin der gewaschene Rückstand in einen Nichteisenschmelzofen eingeführt wird.
27. Behandlungsverfahren nach Anspruch 26, worin ein Schmelzofen zur Herstellung von Kupfer oder Blei als Nichteisenschmelzofen verwendet wird. 5
28. Behandlungsverfahren nach Anspruch 23, das weiter umfaßt: Nach der Trockendestillation Rückgewinnung der Carbide aus dem gewaschenen Rückstand und dem Trockendestillationsgas, um sie als Brennstoff zu verwenden, während die durch Kondensation des Trockendestillationsgases erhaltene Trockendestillationsflüssigkeit der Öl/Wassertrennung unterworfen wird, um das Trockendestillationsöl zu isolieren, und Recyceln dieses Trockendestillationsöls und der nichtkondensierten Anteile des Trockendestillationsgases als Brennstoff. 10
29. Behandlungsverfahren nach Anspruch 26, das weiter umfaßt: Schmelzen des gewaschenen Rückstands mit einem Rohschmelzmaterial in einem Nichteisen-Schmelzofen, um die metallischen Bestandteile in dem Rückstand als Einschlüsse in dem Schmelzstein zu gewinnen. 15
30. Behandlungsverfahren nach Anspruch 26, das weiter umfaßt: Schmelzen des gewaschenen Rückstands mit einem Rohschmelzmaterial in dem Nichteisen-Schmelzofen und Wiederverwendung der resultierenden Schmelzschlacke als Zementrohstoff.

---

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

---

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig. 1

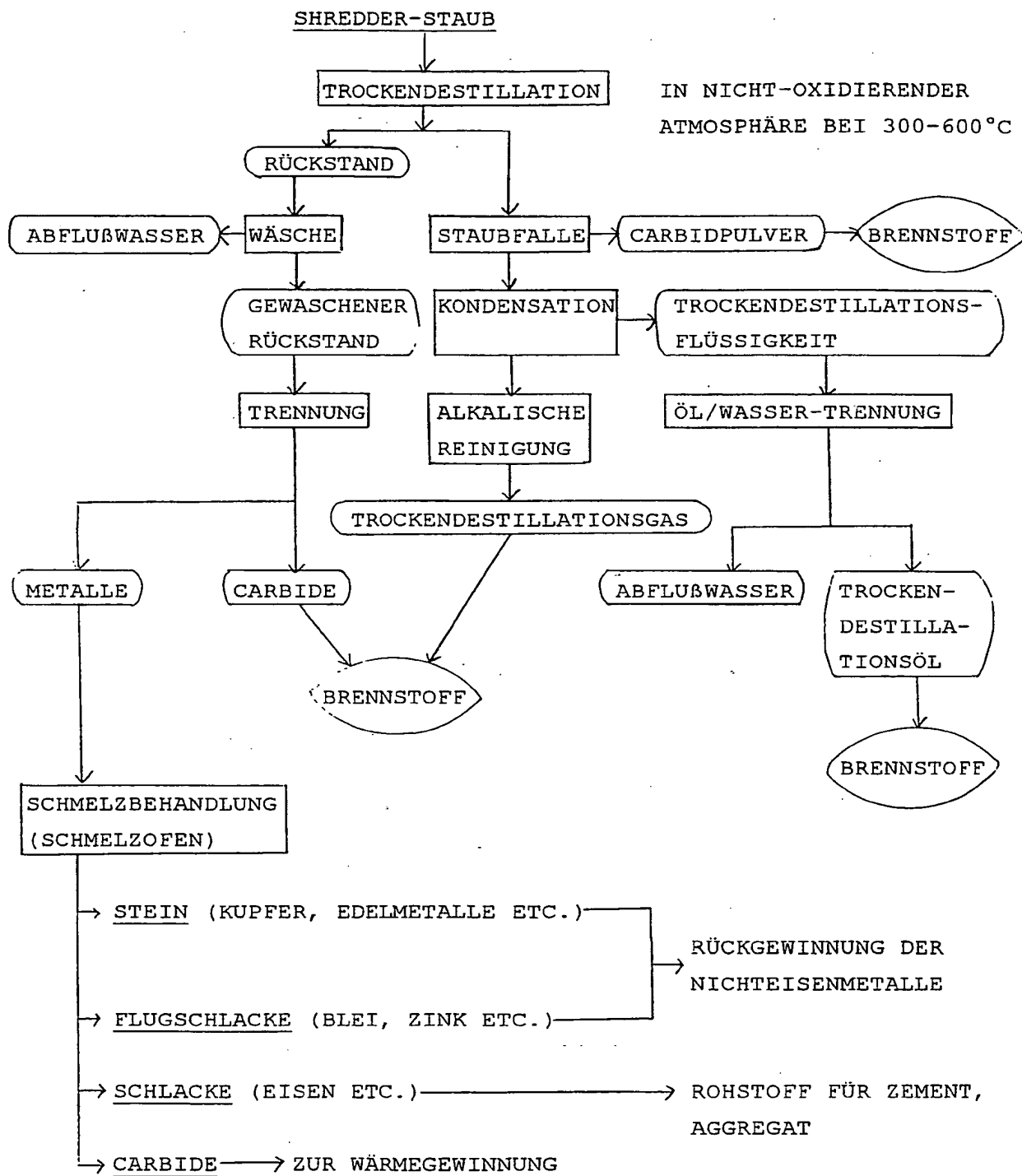




FIG. 2

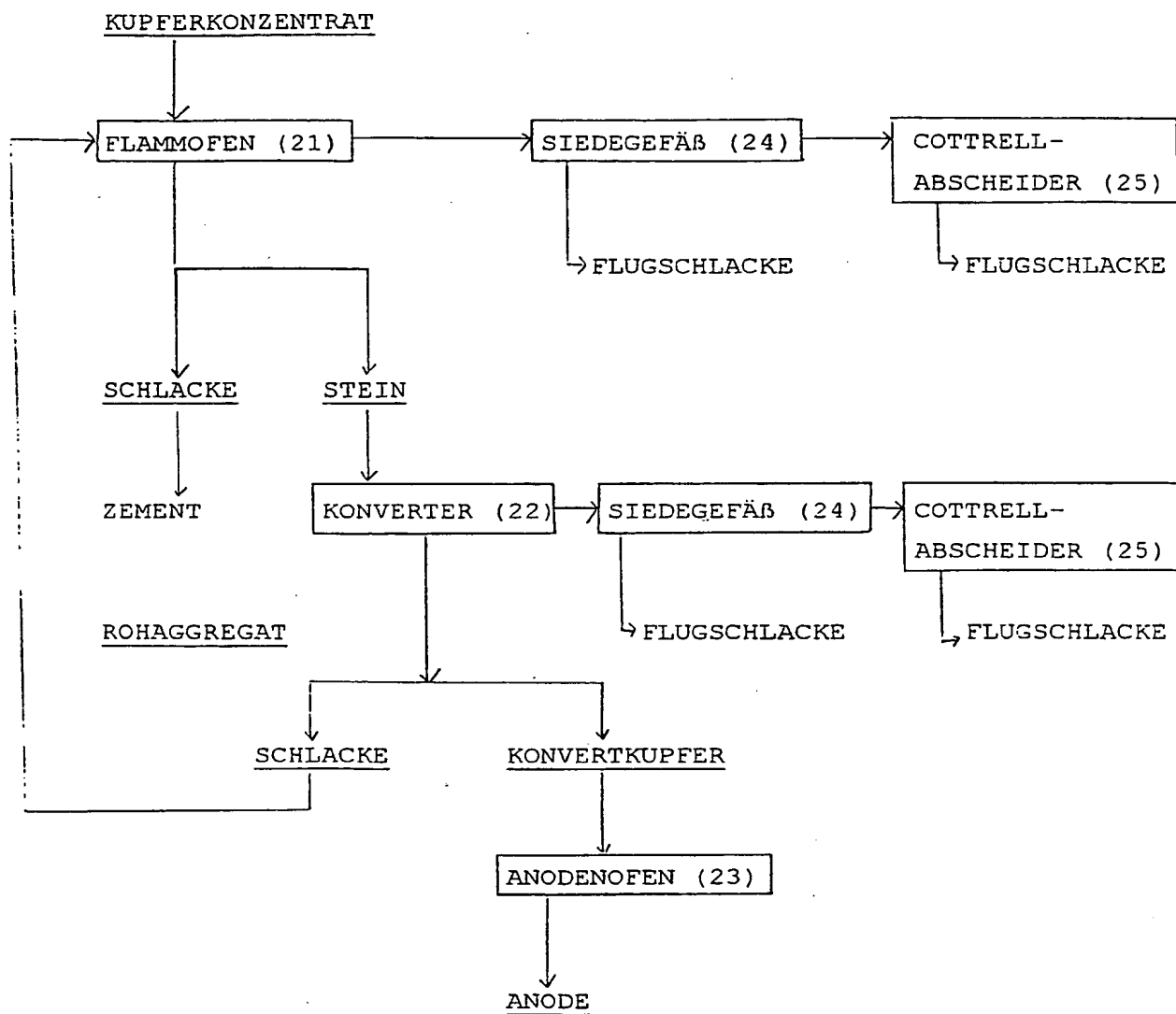
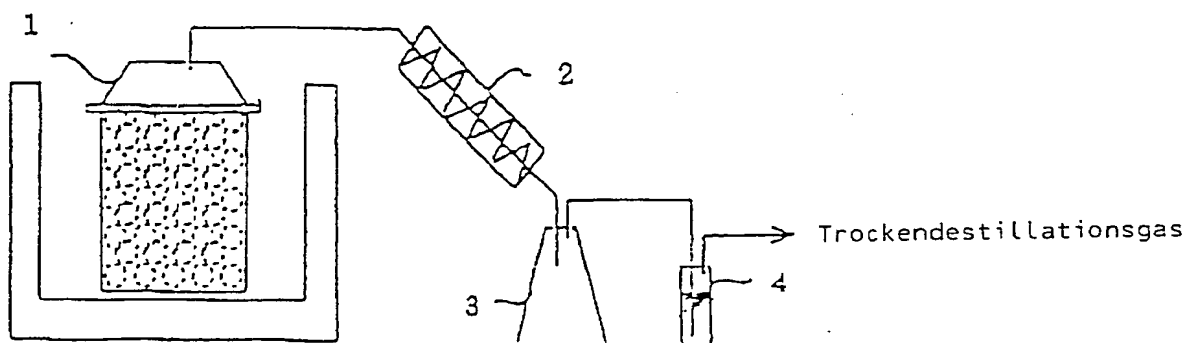


Fig. 3



Trockendestillationsflüssigkeit